

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/085134 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 33/037 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004016
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 2 日 (02.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-059156 2004 年 3 月 3 日 (03.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 次郎 (KONDO, Jiro) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 岡澤 健介 (OKAZAWA, Kensuke) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR REMOVING BORON FROM SILICON

(54) 発明の名称: シリコンからのホウ素除去方法

(57) Abstract: Disclosed is a simple method for removing boron from a metal silicon extremely efficiently at low cost. After heating a metal silicon containing boron as an impurity to a temperature not less than the melting point and not more than 2,200°C so that the metal silicon is in a molten state, a solid substance mainly composed of silicon dioxide and another solid substance mainly composed of one or both of an alkali metal carbonate and an alkali metal carbonate hydrate are added to the molten silicon, so that slag is formed while removing boron from the silicon.

(57) 要約: 本発明は、金属シリコンから簡単な方法で安価に極めて効率よくホウ素を除去する方法を提供するものであり、不純物としてホウ素を含有する金属シリコンを融点以上2200°C以下に加熱して熔融状態とした後、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を該熔融シリコンに添加することで、スラグを形成すると共に、シリコン中のホウ素を除去する。



WO 2005/085134 A1

明 細 書

シリコンからのホウ素除去方法

技術分野

本発明は、金属シリコンからホウ素Bを簡便な方法により除去する方法に関するものであり、得られたシリコンは、ホウ素以外の不純物をさらに除去することにより、太陽電池の原料として使用することができる。

背景技術

太陽電池に使用されるシリコンは、一般に99.9999%程度の純度が必要とされ、各種金属不純物は0.1質量ppm以下、又、Bは少なくとも0.3質量ppm以下、好ましくは0.1質量ppm以下であることが要求される。この純度を満たすシリコンとしては、シーメンス法で得られる半導体用シリコン、即ち、シリコン塩化物を蒸留後熱分解して得られる高純度シリコンがある。しかしながら、このシーメンス法は、コストが高く、大量にシリコンを必要とする太陽電池には不向きである。

安価なシリコンとしては、アーク炉を使用し珪石をカーボンで還元して得られる金属シリコンがあるが、純度は通常98%程度であり、Fe, Al, Ca等の各種金属不純物と、シリコンのドーパントとしても使用されるP, B等が含まれている。このため、このままでは、太陽電池の原料に使用することは不可能である。そこで、この安価な金属シリコンを精製し、太陽電池に使用しようとする試みが多く為されてきた。

金属シリコンに含有される不純物の内、Fe, Al, Ca等の各種金属

不純物は、一方向凝固法で除去することができる。即ち、シリコン融液が固化する際に、共存する融液シリコンに金属不純物は多く分配し、固化したシリコンにはわずかしき取り込まれないという現象を使用した精製方法である。「固相シリコン中の不純物濃度／液相シリコン中の不純物濃度」は、偏析係数と呼ばれるが、Fe, Al, Ca等の各種金属不純物では、偏析係数が1よりはるかに小さいため、この一方向凝固法でシリコンから除去できる。つまり、最後に固化する部分にこれら不純物を濃縮することにより、他の大部分のシリコンからこれら不純物を除去できる。

また、金属シリコン中の蒸気圧の大きい不純物は、例えば、P, Ca, Na等は、減圧下でシリコンを溶解することにより、即ち、真空溶解法により、シリコンから除去することができる。

これらに対し、Bは、偏析係数が1に近く、蒸気圧も小さいので、上記の方法では除去することが困難である。これに対し、種々の方法が提案されている。

特開昭56-32319号公報には、シリコンを酸洗浄する方法、真空溶解法、一方向凝固法と共に、スラグ精錬法によるシリコンからのB除去方法が開示されている。これによると、抽出用溶解物、詳しくは合計10kgの $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{SiO}_2$ から成るスラグと5kgのシリコンを1450～1500℃で共に溶解し、シリコン中のホウ素Bを30質量ppmから8質量ppmに低下できる。しかしながら、Bの低下率は小さく、処理後もB含有量が多いので、太陽電池に使用するシリコンとしては不十分である。また、スラグ精錬法では、熔融シリコン中のBがスラグに吸収除去されるわけであるが、上記組成のスラグではB分配比（熔融スラグ中のB濃度／熔融シリコン中のB濃度）が1.375と小さく、何度もスラグ精錬法を繰り返さなければならないという不都合がある。例えば、シリコン中のB濃度が10質量ppmで、上

記実施例と同じくシリコンの2倍量の上記スラグを用いた場合には、使用するスラグ中にBが全く含有されていないとしても、3回スラグ精錬を行わねば、Bは0.3質量ppm以下にはならない。さらに、通常は、使用するスラグ中に少なくとも数質量ppm程度のBは含有されており、スラグは通常、シリコンと同量以下程度しか使用しないので、スラグ精錬回数はさらに多くなる。

特開昭58-130114号公報には、アルカリ土類金属又はアルカリ金属酸化物の一方又は両方を含有するスラグ又はスラグ成分と粉砕した粗製シリコン（金属シリコンと同等純度）を熔融前に強く混合した後に熔融するスラグ精錬法が記載されている。しかしながら、一般に原料の粗製シリコンを粉砕するには相当のコストを要するし、また、粉砕の際に汚染が発生する場合も多い。さらに、強く混合することも相当のコストを要する。また、この精錬を繰り返し行う際には、そのたびにシリコンを粉砕し、スラグとの混合を実施せねばならず、非常に手間がかかることとなる。このような理由から、工業プロセスにおいては、粉砕工程及び混合工程を含むプロセスは好ましくない。さらに、特開昭58-130114号公報の実施例によると、最終的に得られたシリコン中のB濃度は1質量ppmであり、太陽電池に使用するシリコンとしては不十分である。

特開2003-12317号公報には、金属シリコンにフラックス（スラグ）を添加し、酸化性ガスを吹き込むスラグ精錬法が開示されている。この方法では、スラグの高塩基度と高酸素分圧を同時に実現でき、シリコン中のBを効率よく除去できるとされている。スラグ中の塩基成分としてはCaO, CaCO_3 , Na_2O が挙げられており、実施例には、Bは初期濃度の14質量ppmから7.6質量ppmまで低下したことが記載されている。しかしながら、熔融シリコン中にガスを吹き込むことはかなり困難であり、特に、ガス吹き込みのための実用的なノ

ズルを構成する材質として適切なものが無い。また、最終的に得られたシリコン中のB濃度も7.6質量ppmと、太陽電池に使用するシリコンとしては不十分である。

また、「 SiO_2 飽和 $\text{NaO}_{0.5} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ 系フラックスー熔融シリコン間のボロンの分配挙動」(棚橋ら; 資源と素材 vol.118, No 7, P497~505, (2002)) にも、スラグ精錬の方法が述べられている。使用されたスラグは、 $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ であり、このスラグを予め 1700°C (1973K) で製造後、初期B濃度が高い金属シリコン浴に投入し、スラグ精錬を行っている。この際のB分配比は最高で3.5であり、それまでのB分配比の最高値の2.2程度より向上したことが述べられている。しかしながら、B分配比が3.5程度では、原理的に、シリコン中のB濃度を0.4質量ppm程度までしか下げることができず、太陽電池に使用するシリコンの製造は困難である。これは、後述するように、使用するスラグ中のB濃度を「ゼロ」にはできず、1~数質量ppm程度は必ず含有しているからである。

さて、スラグ精錬が一般的に実施されている工業プロセスとしては製鉄プロセスがあるが、B酸化物は鉄の酸化物よりはるかに安定であるので、製鉄プロセスにおいては鉄を酸化させずにBを酸化し、生成したB酸化物をスラグに吸収させる方法で容易に除去することができる。これに対し、B酸化物とシリコン酸化物の安定性はほぼ同じであり、Bを酸化しスラグに吸収させようとすると、シリコンも酸化されてしまう。このように、シリコンと鉄では特性が大きく異なるので、製鉄プロセスでのスラグ精錬技術をそのままシリコンに応用するのは不可能である。

スラグ精錬以外の方法でシリコン中のB除去する方法として、シリコン中のBを酸化し、これを気化させシリコンから除去する方法も考案されている。ただ、上で述べた理由により、Bを酸化する際

にシリコンも酸化されるので、下記に示すどの方法であれ、シリコン回収率が低下するという問題がある。

特開平 4 - 130009号公報には、プラズマガスに H_2O ガス又は O_2 、 CO_2 等の酸化性ガス及び CaO 、 SiO_2 等の酸素含有物質を添加することにより、B等を有利に除去する方法が開示されている。実施例によると、Bは初期の8.0質量ppmから0.2質量ppmまで低下している。

特開平 4 - 228414号公報にも、プラズマジェットに水蒸気、シリカ(SiO_2)を添加し、シリコンを精製する方法が開示されている。実施例によると、Bは初期の17質量ppmから1.0質量ppmまで低下している。

特開平 5 - 246706号公報には、熔融シリコンと上部の電極の間にアークを発生させ、容器内に不活性ガス、好ましくは酸化性ガスを吹き込むことによるB除去法が開示されている。

また、プラズマやアークではないが、特殊なトーチを利用する方法としては、米国特許5,972,107号公報、米国特許6,368,403号公報に、酸素-水素トーチに水蒸気、 SiO_2 を添加し、熔融シリコンを精製する方法、さらには SiO_2 の他に CaO 、 BaO 、 CaF_2 を添加し、熔融シリコンを精製する方法が開示されている。

プラズマ、アーク、特殊なトーチを使用せず、Bを酸化ガスとして除去する方法としては、特開平 4 - 193706号公報に、底部にガス吹き込み羽口を有するシリカを主成分とする容器内でシリコンを溶解し、羽口からArもしくは H_2 ガス又はこれらの混合ガス、好ましくは酸化性ガスの H_2O 、 CO_2 又は O_2 の一種以上をさらに混合し、吹き込む方法が開示されている。この方法では、Bは酸化物ガスの形で除去され则认为られている。また、原料シリコン中のB濃度が高い場合には、羽口から吹き込まれるガスに、 SiO_2 、 CaO 、 $CaCl_2$ 、 CaF_2 の1種以上の混合物を添加すると、B除去が有利であることも

記載されている。実施例によると、Bは初期の25質量ppmから5質量ppmまで低下している。

特開平9-202611号公報には、1400℃以下で分解し、 H_2O 又は CO_2 の一方又は両方を発生する1種又は2種以上の固体を、キャリアガスと共に熔融シリコン浴中に吹き込むB除去方法が開示されている。この方法では、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ が使用されており、Bは酸化物ガスとなり、キャリアガスと共に排出されると記載されている。また、実施例には、シリコン中のB濃度は1ppm以下に低下したと記載されている。

W089/02415号公報には、塩化物を添加し塩化ホウ素を生成させ、Bを除去する方法が開示されている。例えば、 $CaCl_2$ 、 CaO 、 SiO_2 を用い、B濃度を初期の17質量ppmから5質量ppmまで低下させている。

以上の従来のスラグを利用した精錬方法をここでまとめてみる。

第一のグループは、熔融シリコン中のBをスラグに吸収・分配させ、シリコン中のBを下げる方法である。この中には、溶解前に予めシリコンとスラグ成分を粉碎・混合する方法や、スラグの他に酸化性ガスを導入する方法も含まれる。

第二のグループは、プラズマ、アーク、特殊なトーチを利用し、酸化性ガス又は SiO_2 、さらには CaO 、 BaO 、 CaF_2 の一種以上を添加し、Bを酸化物とし、気化させ、除去する方法である。

第三のグループは、プラズマ等は利用せずに、Arもしくは H_2 好ましくは酸化性ガスの H_2O 、 CO_2 又は O_2 の一種以上を熔融シリコンに吹き込む方法、さらには、 SiO_2 、 CaO 、 $CaCl_2$ 、 CaF_2 の1種以上も添加する方法、キャリアガスと共に1400℃以下で分解し、 H_2O 又は CO_2 の一方又は両方を発生する1種又は2種以上の固体を、熔融シリコン浴中に吹き込む方法である。また、塩化物の使用を主眼とする

方法もある。

発明の開示

第一グループのスラグを利用したB除去方法においては、通常利用されるスラグ又はスラグ原料には、Bが1～数質量ppm程度含有されている。実験室的には、スラグ自体を精製し、極めて高純度なBの少ないスラグを得ることは、不可能でないかもしれないが、工業的には、Bをほとんど含有しないスラグを入手することは不可能である。このため、シリコンにスラグを添加すること自体が、シリコンを汚染することとなり、スラグへのB吸収・分配だけでは、シリコン中のBを十分に下げることは不可能となる。例えば、スラグ中のBが1.5ppmであり、B分配比が、「 SiO_2 飽和 $\text{NaO}_{0.5}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系フラックスー溶融シリコン間のボロンの分配挙動」(棚橋ら；資源と素材、vol.118, No 7, P497～505 (2002))に記載されているこれまでの最高値の3.5で、極めて多数回のスラグ精錬(スラグへのB吸収・分配)を繰り返して行っても、0.43質量ppm($1.5/3.5=0.43$)以下にBを下げることは、原理的に不可能である。もし、非常に高いB分配比が実現できれば、シリコン中のBをさらに下げることができるが、現在までのスラグ精錬で得られているB分配比で、上記の条件では0.4質量ppm程度が限界である。この理由から、第一グループの方法のみでは太陽電池用シリコンを製造することは現状では困難である。

第二グループのプラズマ等を使用する方法は、Bを気化除去できるので、第一グループの方法のような原理的な困難は無いが、装置が大がかりなためコストがかかり、工業的には好ましくない。

第三グループは、ガスと共にスラグ原料を吹き込む方法であるが、溶融シリコンは、非常に反応性に富むので、ガス導入部分として

羽口とかノズルを有する構造は、腐食・破壊の原因となり、工業的に好ましくない。また、塩化物の使用を主眼とする方法は、塩化物を含有したガスが発生するため、相当の排ガス処理が必要となり、やはり工業的に好ましくない。

また、第一グループの方法と同じく、第二グループ、第三グループの方法においても、B分配比が低いという問題があった。

本発明においては、以上の問題を解決するため、スラグ精錬におけるB分配比を高める方法を提供する。さらに、羽口もノズルも有しない極簡単な炉を使用し、スラグへのB吸収・分配と、Bの気化除去を同時に行える方法を提供する。

本発明の構成は次の通りである。

(1) 不純物としてホウ素を含有する金属シリコンを融点以上2200℃以下に加熱して熔融状態とした後、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を該熔融シリコンに添加することで、スラグを形成すると共に、シリコン中のホウ素を除去することの特徴とするシリコンからのホウ素除去方法。

(2) 上記(1)にて、形成したスラグを排出するシリコンからのホウ素除去方法。

(3) 上記(2)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を熔融シリコンに添加してから、形成したスラグを排出するまでの間隔が5分以上であるシリコンからのホウ素除去方法。

(4) 上記(1)～(3)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を同時に添加するシリコンからのホウ

素除去方法。

(5) 上記(1)～(3)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加を別々に行うシリコンからのホウ素除去方法。

(6) 上記(5)にて、前記添加の間隔が30分以内であるシリコンからのホウ素除去方法。

(7) 上記(1)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加を2回以上に分けて行うシリコンからのホウ素除去方法。

(8) 上記(7)にて、既に形成されたスラグを排出した後に、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の新たな添加を行うシリコンからのホウ素除去方法。

(9) 上記(8)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を熔融シリコンに添加してから、形成したスラグを排出するまでの間隔が5分以上であるシリコンからのホウ素除去方法。

(10) 上記(8)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を添加しスラグ形成後スラグを排出するプロセスを複数回実施するシリコンからのホウ素除去方法。

(11) 上記(10)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を添加しスラグ形成後スラグを排出するプロセ

スを複数回実施するシリコンからのホウ素除去方法において、途中、熔融シリコン中のホウ素濃度が1質量ppm以下であるシリコンからのホウ素除去方法。

(12) 上記(1)にて、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩およびアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加量が、形成するスラグで熔融シリコン表面を完全に覆わない量であるシリコンからのホウ素除去方法。

(13) 上記(1)にて、添加する二酸化珪素中の珪素のモル数が、アルカリ金属の炭酸塩およびアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方中のアルカリ元素のモル数の0.05~20倍であるシリコンからのホウ素除去方法。

(14) 上記(1)にて、アルカリ金属の炭酸塩及びアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方のアルカリ元素が、リチウム、ナトリウム、又はカリウムの1種又は2種以上であるシリコンからのホウ素除去方法。

(15) 上記(14)にて、アルカリ金属の炭酸塩及びアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方が、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、又はこれらの水和物の1種又は2種以上であるシリコンからのホウ素除去方法。

(16) 上記(1)にて、生成するスラグの粘性を高める添加剤をさらに添加するシリコンからのホウ素除去方法。

本発明の主構成は次の通りである。

本発明の主構成は、熔融シリコンに二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩の両方を直接添加し、生成したスラグにBを吸収・分配させ、さらに、この際に、かなりの量のBを気化除去し、しかる後にシリコンとスラグを分離する方法である。この方法においては、ガス

吹き込みは不要であり、従って、炉に羽口とかノズルを設置する必要はなく、極単純な炉で本発明を実施することができる。また、アルカリ金属の炭酸塩の代わりに該炭酸塩の水和物を使用することも可能であり、水和物使用の場合に特徴的な利点もある。

ここで、本発明の主構成の重要な点は、次の二点である。

第一には、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩をそのまま溶融シリコンに添加する点であり、予め二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩を処理してスラグ化しないことである。例えば、先に引用した「 SiO_2 飽和 $\text{NaO}_{0.5}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系フラックスー溶融シリコン間のボロンの分配挙動」(棚橋ら；資源と素材 vol.118, No 7, P497~505 (2002)) では、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ の組成のスラグを予め 1700°C (1973K) で製造後、初期 B 濃度が高い金属シリコン浴に投入し、スラグ精錬を行っている。本発明においては、実施例と比較例でも指摘するが、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩を、予めスラグ化することなく、そのまま溶融シリコンに添加することが重要であり、この方法によると、B 分配比として 5~10 以上の極めて高い値が得られ、B を 0.1 質量 ppm 以下にすることができる。もし、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩を予めスラグ化して添加すると、B 分配比は 2 程度であり、従来技術と比べ同一レベルに留まる。また、B を気化させる作用も、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩を、予めスラグ化することなく、そのまま溶融シリコンに添加した時のみに発揮される。さて、本発明の二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩を、予めスラグ化することなく、そのまま溶融シリコンに添加する方法が今まで試されなかった理由であるが、想像するに、本発明の方法ではかなり激しい反応が生じると想像されるので、敬遠されたと考えられる。本発明者らも実験前はそのように想像したが、実際はそれほど激しい反応でもないことが確認された。

また、アルカリ金属の炭酸塩の代わりに、アルカリ金属の炭酸塩の水和物を使用した場合には、反応が若干激しくなるものの、B 分配比がさらに向上する利点がある。

なお、以下の説明において、アルカリ金属の炭酸塩及びアルカリ金属の炭酸塩の水和物をアルカリ金属の炭酸塩等とも記載する。

第二に重要な点は、二酸化珪素の添加が不可欠な点である。例えば、先に引用した特開平 9 - 202611号公報には、1400℃以下で分解し、 H_2O 又は CO_2 の一方又は両方を発生する 1 種又は 2 種以上の固体を、キャリアガスと共に熔融シリコン浴中に吹き込む B 除去方法が開示されている。この特開平 9 - 202611号公報の方法は、ノズル等を使用し、固体を熔融シリコンに吹き込んでいるので、単純な添加が可能な本発明とは元々異なるし、また、アルカリ金属の炭酸塩への言及も無いが、本発明と決定的に異なる点は、二酸化珪素が添加されていない点である。本発明において、もし、二酸化珪素を添加せずアルカリ金属の炭酸塩のみを添加すると、アルカリ金属の炭酸塩の大部分はすばやく気化してしまい、スラグを形成することはほとんど無い。また、すばやく気化してしまうので、わずかに生成するかもしれないスラグに B を分配吸収させる働きや、B を気化させる働きも大幅に失われてしまう。二酸化珪素と共にアルカリ金属の炭酸塩が添加された時のみ、スラグに B を分配吸収させる働きや、B を気化させる働きが大きく発揮される。

本発明により、極簡便な大気溶解炉を用い、熔融シリコンに二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩を投入するだけの簡便な方法で、B を含有する安価な金属シリコンから B を 0.3 質量 ppm 以下まで、さらに 0.1 質量 ppm 以下まで除去することができる。本方法と一方向凝固法や真空溶解法を併用することにより、極めて安価に、金属シリコンを太陽電池に使用可能な高純度シリコンに精製することができる。

。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、熔融シリコンに二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩又はアルカリ金属の炭酸塩の水和物の一方又は両方を直接添加し、生成したスラグにBを吸収・分配させると共に、この際に、かなりの量のBを気化除去し、しかる後にシリコンとスラグを分離する方法である。

熔融シリコンの温度としては、シリコンの融点（1414℃）以上2200℃以下が好ましい。これよりも高温であると、熔融シリコンと添加する二酸化珪素及びアルカリ金属の炭酸塩等の水和物との反応が激しくなり、工業的に好ましくない。

スラグとシリコンの分離は、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の投入後、5分程度経過した後が良い。5分程度あれば、これらのスラグ原料とシリコンとの間である程度の反応は進行する。また、生産性の観点から、これらのスラグ原料投入後2時間経過すれば、スラグを分離した方が良い。2時間程度経過すれば、反応はほぼ完了していると考えられるからである。

二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の添加方法は、熔融シリコンのルツボ上部から投入する方法で十分である。二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等は所定量を同時に投入すればよいが、装置上の都合等で若干の時間間隔が開いても良い。重要な点は、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等が共存する状態を造り出すことである。二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等は、徐々に反応しスラグを形成するが、この反応には数～30分程度を要するので、この時間内であれば両者の投入が別々であっても、未反応の二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等は熔融シリコンと共存することになる。この場合

、未反応のまま共存した二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の量に応じて、その後形成されたスラグへのB吸収効果やB気化効果が発現される。このように、効率の面から考えれば、両者の同時添加が最も好ましいが、不可欠というわけではない。また、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の添加方法も投入に限るわけではなく、装置上の都合等があれば、吹き込み等の他の方法でも良い。

本発明においては、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等から形成されたスラグへのB分配比（溶融スラグ中のB濃度／溶融シリコン中のB濃度）は、5～10以上と極めて高くなる。また、同時にB気化放散も生じるので、シリコンからのB除去効果は極めて高くなる。この二つの現象が生じる理由については不明であるが、発明者らは、アルカリホウ素酸化物が効率よく形成されるためと考えている。例えば、アルカリ金属の炭酸塩として Na_2CO_3 を使用した場合には、 NaBO_2 が形成され、スラグ中に溶解する可能性を推定している。 NaBO_2 は安定な化合物であり、かつ、沸点が 1430°C 程度でシリコンの融点以上では十分な蒸気圧を有しているので、この NaBO_2 の形態で気化放散することは十分可能であると考えられる。したがって、本発明の二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等を同時に添加する方法が、溶融シリコン中のBを効率良くアルカリホウ素酸化物に転化させる方法であると推定している。さらに、アルカリ金属の炭酸塩とその水和物を比較するならば、水和物を使用した場合の方が、若干分配比が高くなる。しかしながら、シリコンとの反応も若干激しくなるので、どちらを使用するか、又は、両方を使用するかは、装置構造・操業環境等から判断されるべきである。

特筆すべきことは、本発明においては、溶融シリコン中のホウ素濃度が下がるほど、B分配比が大きくなることである。このような効果は今まで全く報告されておらず、二酸化珪素とアルカリ金属の

炭酸塩等をスラグ原料として使用し、これら全てをそのままの形態で溶融シリコンに添加した場合に特徴的な効果であると考えられる。具体的には、溶融シリコン中のホウ素濃度が5～10質量ppm程度であると、B分配比は5～7程度である。B分配比が5～7でも十分に大きい値であるが、溶融シリコン中のホウ素濃度が1質量ppm程度に下がると、B分配比は10以上と極めて大きい値となる。つまり、シリコン中のB除去が進めば進むほど、より一層B除去が容易になるわけで、本発明の極めて大きな長所である。

これに関して、本発明者らは次のように推定している。Bがアルカリホウ酸化物の形態でスラグに移行する可能性については先に指摘した通りであるが、添加した二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等は、Bと反応し、アルカリホウ酸化物を形成すると共に、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等自身は、互いに反応し、アルカリ珪酸ガラスを形成する。これらのアルカリホウ酸化物とアルカリ珪酸ガラスを形成する反応速度が一定の比を有しているならば、この比によって、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の添加量の内の限られた量しかアルカリホウ酸化物は生成されない。このため、B濃度が高い場合には、アルカリホウ酸化物の生成量にある上限値が出現する可能性がある。これに対し、B濃度が低い場合には、アルカリホウ酸化物とアルカリ珪酸ガラスを形成する反応速度が一定の比を有していても、シリコン中の全B量に対し十分な割合のBをアルカリホウ酸化物に転化できるので、B分配比が大きくなると考えられる。このように考えれば、溶融シリコン中のホウ素濃度が下がるほどB分配比が大きくなることは説明できる。さらに、この推定から分かるように、シリコン中のホウ素濃度が1質量ppm程度で、B分配比が10以上と極めて大きくなる現象は、アルカリホウ酸化物が生成する本発明特有の現象と考えられる。

二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の投入回数には特段の制限は無く、1回又は2回以上でも良い。1回毎の投入量、また、投入の総量にも特段の制限は無いが、原料となる金属シリコン中に含有されるB量、最終的に到達したいシリコン中のB量と、B分配比と後述するB気化放散量から決めることができる。当然、適当な回数だけ二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等を投入し、そこでスラグを排出し、再び二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の投入操作を行っても良い。シリコンに対し十分な量の二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等を1回だけ投入し、シリコン中のホウ素濃度が所定値に低下することもできるが、できれば、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の投入とスラグ排出の一連の精錬を複数回繰り返す方が良い。そして、溶融シリコン中のホウ素濃度が1質量ppm程度以下の状態で、新たに二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等を投入すると、B分配比を大きくすることができ、B除去において極めて有利である。

次に、B気化放散については、B気化放散量を多くしたいのならば、溶融物全体の上部溶融表面の一部は溶融シリコンであることが望ましい。二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等を溶融シリコンに投入すると、これらは溶融シリコンの上に浮くし、両者から生成したスラグも溶融シリコンの上に浮く。これらは、少ないうちはルツボの周辺部に集まって浮いているか、もしくは島状になって浮いているが、量が多くなると溶融物表面全体を覆ってしまう。本発明者らの種々の実験によると、B気化放散量を多くするためには、溶融物表面に溶融シリコンが見える状態にしておくことが重要である。例えば、直径と高さが同程度のルツボを用いた場合、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の投入量が溶融シリコンの質量の2割程度までなら、一般的に表面の一部に溶融シリコンが現れている。この

ことから、例えば、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の総量がシリコンの2倍量でスラグ精錬を行う場合、これらを一度に熔融シリコンに投入するのではなく、少量ずつ投入し、シリコン上のスラグ量がシリコンの2割となったところで、ルツボを傾ける等の操作により熔融シリコン上のスラグを排出し、ルツボ内を熔融シリコンのみとしてから、再度少量ずつ二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等を投入すればよい。このように、シリコンへの二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の投入量がシリコンの2割以内であれば、上述したように熔融物表面には常に熔融シリコンが現れている。この操作を10回行えば、シリコンの2倍量の二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩が総量として投入されるが、熔融物表面の一部には常に熔融シリコンが露出していることとなり、B気化放散量は増加する。熔融シリコン面が露出していることがB気化放散量増加に有効であることの理由は不明であるが、本発明者らは次のように推定している。先に本発明者らの推定として、Bの気化種が NaBO_2 である可能性に言及したが、例えば、この気化種が生成・気化する領域が、熔融シリコンと二酸化珪素及びアルカリ金属の炭酸塩等又はこれらから生成したスラグと大気との多相界面であると考えれば、この現象を説明することができる。ただ、熔融シリコン面が露出していることはBの気化放散に必須というわけではなく、あくまでも相対的に気化放散量の増加に効果を発揮するわけである。どの程度、気化放散量が増加するかは、実施例にて説明する。

添加する二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の割合としては、二酸化珪素中の珪素元素のモル数がアルカリ金属の炭酸塩等中のアルカリ元素のモル数の0.05～20倍であることが好ましい。さらに好ましくは、0.2～4倍の範囲である。これらの組成比の場合に、効率よく熔融シリコンからBを除去できる。

二酸化珪素の形態としては、1 mm以下の細かい粉末状のもの、数mm程度の粒状のもの、もっと大きい塊状のもの、又はこれらの混合物でも使用可能である。但し、大きすぎると反応に長時間を要するので、5 cm程度以下のものが好ましい。

アルカリ金属の炭酸塩等としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、又はこれらの水和物の1種又は2種以上を使用することができる。また、アルカリ金属の炭酸塩、該炭酸塩の水和物の形態としては、細かい粉状でも、塊状のものでも、フレーク状のものでも、又は、これらの混合物でも使用可能である。

本発明を実施する場合の雰囲気としては、不活性雰囲気中でも、大気雰囲気中でもどちらでも良い。大気雰囲気では熔融シリコンが酸化されるように思われるが、実際に大気中で行ってみると、大気により酸化されるシリコン量は極少量である。

雰囲気の圧力としては特段の制限は無いので、大気圧で行うことが容易である。

つまり、本発明の実施に当たっては、簡便な大気炉を使用することが可能であり、熔融シリコンへの二酸化珪素中とアルカリ金属の炭酸塩等の添加も熔融面に投入するだけと、非常に簡便に実施することができる。しかしながら、本発明を実施する条件は、大気圧に限定されるものではなく、減圧もしくは加圧下でも実施可能である。

二酸化珪素中とアルカリ金属の炭酸塩等から生成したスラグと熔融シリコンとの分離法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、ルツボを傾け上部のスラグを排出し、熔融シリコンを残し、後に所定の鋳型等に熔融シリコンを移す方法でよい。また、装置は複雑となるが、ルツボの底に開閉可能な出湯口を設ければ、上部の

スラグを残したまま、先に熔融シリコンのみを排出することも可能である。

また、このような場合には、スラグの粘性が高い方が熔融シリコンのみを排出し易いが、この目的のために、スラグに若干の第三成分を添加することも有効である。例えば、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の総量の 1 割程度の Al_2O_3 を添加すると、スラグ粘性は高くなり、シリコンとの分離性は良くなる。この場合、 Al_2O_3 自体は B 除去に影響を与えないので、この目的に好都合である。 Al_2O_3 の他にも、融点が 1500°C 程度より高い酸化物、及びそのような酸化物を生成する化合物が、この目的のために使用可能であり、酸化物として MgO , ZrO_2 , CaO 等が該当する。ただ、よけいな添加物を加えることは、ルツボ内に添加物中に含まれる B を持ち込むことにもなるので、できればこのような第三成分は添加しないことが好ましい。添加するにしても、二酸化珪素とアルカリ金属の炭酸塩等の総量に対し質量で同量以下、好ましくは 1 / 2 以下が良い。

実施例

(実施例 1)

B を 12 質量 ppm 含有する金属シリコン 15kg を内径 270mm・深さ 250mm のカーボンルツボに入れ、大気中にて 1500°C で溶解後、B を 1.5 質量 ppm 含有する珪砂 (SiO_2) を 7.5kg、B を 0.3 質量 ppm 含有する粉末状の Na_2CO_3 を 7.5kg 投入した。この投入量では、熔融物表面は全てスラグであった。30 分後、直径 8mm の石英管で熔融状態のシリコンとスラグを各数 g 吸い上げ、分析用のサンプルとした（以下、サンプルー 1 と呼ぶ）。次に、ルツボを傾け、上部のスラグのみを排出した。さらに、再び熔融シリコン上に珪砂を 7.5kg、粉末状の Na_2CO_3 を 7.5kg 投入した。30 分後、再び、直径 8mm の石英管で熔融状態の

シリコンとスラグを各数 g 吸い上げ、分析用のサンプルとした（以下、サンプルー 2 と呼ぶ）。最後にルツボを傾け上部のスラグのみを排出し、その後、別の鑄型にシリコンを排出し、冷却固化した。

実験後、サンプリングしたシリコンとスラグを分析したところ、サンプルー 1 のシリコン中の B 濃度は 1.7 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 12 質量 ppm、サンプルー 2 のシリコン中の B 濃度は 0.29 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 3.2 質量 ppm であった。これより、サンプルー 1 での B 分配比は約 7.1、サンプルー 2 の B 分配比は約 1 であることが分かった。尚、鑄型中に排出したシリコン中 B 濃度は、サンプルー 2 のシリコン中の B 濃度と同一であった。

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグから B 総量を求めたところ、初期の B 総量の約 80% であり、約 20% の B が気化したことが判明した。

（比較例 1）

実施例 1 で使用した珪砂 15kg と Na_2CO_3 15kg を 1400°C で溶解後、冷却固化したところ、約 23.6kg のガラス状の固体を得た。これを数 cm の塊に粉碎後、純水にて洗浄し、11.8kg ずつに 2 等分し、精錬用スラグとした。

この後は、実施例 1 と同様の手順であるが、B を 12 質量 ppm 含有する金属シリコン 15kg をカーボンルツボに入れ大気中にて 1500°C で溶解後、上記精錬用スラグ 11.8kg を投入した。30 分後、直径 8 mm の石英管で熔融状態のシリコンとスラグを各数 g 吸い上げ、分析用のサンプルとした（以下、サンプルー 3 と呼ぶ）。次に、ルツボを傾け、上部のスラグのみを排出した。さらに、再び熔融シリコン上に上記精錬用スラグ 11.8kg を投入した。30 分後、再び、直径 8 mm の石英管で熔融状態のシリコンとスラグを各数 g 吸い上げ、分析用のサンプルとした（以下、サンプルー 4 と呼ぶ）。最後に、ルツボを傾

け、上部のスラグのみを排出し、その後、別の鑄型にシリコンを排出し、冷却固化した。

実験後、サンプリングしたシリコンとスラグを分析したところ、サンプル 3 のシリコン中の B 濃度は 4.8 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 10 質量 ppm、サンプル 4 のシリコン中の B 濃度は 2.3 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 4.8 質量 ppm であった。これより、サンプル 3、サンプル 4 の B 分配比は、共に約 2.1 であることが分かった。尚、鑄型中に排出したシリコン中の B 濃度は、サンプル 4 のシリコン中の B 濃度と同一であった。

また、実験終了後の B 総量を求めたところ、初期の B 総量とほぼ同じであり、B の気化は認められなかった。

このように、珪砂と Na_2CO_3 を予めスラグ化する点が異なるだけで、実施例 1 よりはるかに劣る結果となった。

(比較例 2)

珪砂 (SiO_2) を投入せず、 Na_2CO_3 のみを 2 回投入したこと以外は、実施例 1 と全く同様の実験を行った。

初回のサンプリング (サンプル 5) のシリコン中の B 濃度は 6.1 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 13 質量 ppm、2 回目のサンプリング (サンプル 6) のシリコン中の B 濃度は 3.3 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 7.5 質量 ppm であった。これより、サンプル 5 での B 分配比は約 2.1、サンプル 6 の B 分配比は約 2.3 であることが分かった。尚、鑄型中に排出したシリコン中の B 濃度はサンプル 6 のシリコン中の B 濃度と同一であった。

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグから B 総量を求めたところ、初期の B 総量の約 96% であり、約 4% の B が気化したことが判明した。

このように、珪砂を添加せず Na_2CO_3 のみを添加すると、B 分配比

、B 気化量とも、実施例 1 よりはるかに劣る結果となった。

(実施例 2)

実施例 1 で得られた B 濃度 0.29 質量 ppm のシリコンに、さらに精錬を行った。実施例 1 と同様のカーボンルツボに実施例 1 で得られたシリコン 10kg を入れ、大気中にて 1500℃ で溶解し、その後、B を 1.5 質量 ppm 含有する珪砂 (SiO_2) を 1 kg、B を 0.3 質量 ppm 含有する粉末状の Na_2CO_3 を 1 kg 投入した。この 1 回当たりの投入量では、熔融物の表面の半分程度は熔融シリコンが露出していた。30 分後、ルツボを傾け、上部のスラグのみを排出した。以上の、珪砂を 1 kg、 Na_2CO_3 を 1 kg 投入し、30 分後ルツボを傾け、上部のスラグのみを排出する操作を、合計 3 回行い、最後に別の鑄型にシリコンを排出し、冷却固化した。

実験後、最後のシリコンを分析したところ、B 濃度は 0.06 質量 ppm、これに対応するスラグ中の B 濃度は 0.71 質量 ppm であった。これより、分配比は約 12 であることが分かった。

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグから B 総量を求めたところ、初期の B 総量の約 35% であり、約 65% の B が気化したことが判明した。

(実施例 3)

Na_2CO_3 の代わりに、B を 0.5 質量 ppm 含有する粉末状の Na_2CO_3 の一水塩を 8.8kg 投入したこと以外は、実施例 1 と全く同様の実験を行った。

初回のサンプリング (サンプル 7) のシリコン中の B 濃度は 1.6 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 13 質量 ppm、2 回目のサンプリング (サンプル 8) のシリコン中の B 濃度は 0.28 質量 ppm、スラグ中の B 濃度は 3.4 質量 ppm であった。これより、サンプル 7 での B 分配比は約 8.1、サンプル 8 の B 分配比は約 12 であることが分かった。

た。尚、鑄型中に排出したシリコン中のB濃度は、サンプルー8のシリコン中のB濃度と同一であった。

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグからB総量を求めたところ、初期のB総量の約80%であり、約20%のBが気化したことが判明した。

(実施例4)

Na_2CO_3 の代わりに、Bを0.6質量ppm含有する粉末状の K_2CO_3 を9.8kg投入したこと以外は、実施例1と全く同様の実験を行った。

初回のサンプリング（サンプルー9）のシリコン中のB濃度は2.0質量ppm、スラグ中のB濃度は10質量ppm、2回目のサンプリング（サンプルー10）のシリコン中のB濃度は0.29質量ppm、スラグ中のB濃度は2.8質量ppmであった。これより、サンプルー9でのB分配比は5.0、サンプルー10のB分配比は約9.7であることが分かった。尚、鑄型中に排出したシリコン中のB濃度は、サンプルー10のシリコン中のB濃度と同一であった。

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグからB総量を求めたところ、初期のB総量の約80%であり、約20%のBが気化したことが判明した。

(実施例5)

1回の投入量を、珪砂（ SiO_2 ）を9.0kg、粉末状の Na_2CO_3 を6.0kgに変えたこと以外は、実施例1と全く同様の実験を行った。

初回のサンプリング（サンプルー11）のシリコン中のB濃度は1.9質量ppm、スラグ中のB濃度は12質量ppm、2回目のサンプリング（サンプルー12）のシリコン中のB濃度は0.29質量ppm、スラグ中のB濃度は3.2質量ppmであった。これより、サンプルー11でのB分配比は6.3、サンプルー12のB分配比は約11であることが分かった。尚、鑄型中に排出したシリコン中のB濃度は、サンプルー12のシ

リコン中の B 濃度と同一であった。

また、実験終了後のシリコンと排出したスラグから B 総量を求めたところ、初期の B 総量の約 85% であり、約 15% の B が気化したことが判明した。

産業上の利用可能性

本方法と一方向凝固法、真空溶解法を使用することにより、極めて安価に、金属シリコンを太陽電池に使用可能な高純度シリコンに精製することができる。尚、得られた高純度シリコンは、太陽電池用のシリコン原料に限定されることなく、高純度シリコンを必要とする各種産業に利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 不純物としてホウ素を含有する金属シリコンを融点以上2200℃以下に加熱して溶融状態とした後、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を該溶融シリコンに添加することで、スラグを形成すると共に、シリコン中のホウ素を除去することを特徴とするシリコンからのホウ素除去方法。

2. 形成したスラグを排出する請求の範囲1記載のシリコンからのホウ素除去方法。

3. 二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を溶融シリコンに添加してから、形成したスラグを排出するまでの間隔が5分以上である請求の範囲2記載のシリコンからのホウ素除去方法。

4. 二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を同時に添加する請求の範囲1～3のいずれか1項に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

5. 二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加を別々に行う請求の範囲1～3のいずれか1項に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

6. 前記添加の間隔が30分以内である請求の範囲5記載のシリコンからのホウ素除去方法。

7. 二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加を2回以上に分けて行う請求の範囲1に記載のシリコンからのホウ素除去

方法。

8. 既に形成されたスラグを排出した後に、二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の新たな添加を行う請求の範囲7に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

9. 二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を熔融シリコンに添加してから、形成したスラグを排出するまでの間隔が5分以上である請求の範囲8に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

10. 二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を添加しスラグ形成後スラグを排出するプロセスを複数回実施する請求の範囲8に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

11. 二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体を添加しスラグ形成後スラグを排出するプロセスを複数回実施するシリコンからのホウ素除去方法において、途中、熔融シリコン中のホウ素濃度が1質量ppm以下であることを特徴とする請求の範囲10に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

12. 二酸化珪素を主成分とする固体とアルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体の添加量が、形成するスラグで熔融シリコン表面を完全に覆わない量である請求の範囲1に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

13. 添加する二酸化珪素中の珪素のモル数が、アルカリ金属の炭酸塩又は該炭酸塩の水和物の一方又は両方を主成分とする固体のアルカリ元素のモル数の0.05～20倍である請求の範囲1に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

14. アルカリ金属の炭酸塩及び該炭酸塩の水和物のアルカリ元素が、リチウム、ナトリウム、又はカリウムの1種又は2種以上である請求の範囲1に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

15. アルカリ金属の炭酸塩及び該炭酸塩の水和物が、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、又はこれらの水和物の1種又は2種以上である請求の範囲14に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

16. 生成するスラグの粘性を高める添加剤をさらに添加する請求の範囲1に記載のシリコンからのホウ素除去方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C01B33/037

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C01B33/00-33/193

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/066523 A1 (Sharp Corp.), 14 August, 2003 (14.08.03), Page 9, lines 7 to 16 (Family: none)	1-16
A	JP 55-67519 A (Montedison S.p.A.), 21 May, 1980 (21.05.80), Claim 1 & US 4241037 A	1-16
A	JP 2003-12317 A (Daido Steel Co., Ltd., et al.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claim 4 (Family: none)	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2005 (06.06.05)

Date of mailing of the international search report
21 June, 2005 (21.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-202611 A (Kawasaki Steel Corp.) , 05 August, 1997 (05.08.97) , Claim 3 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B33/037

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B33/00-33/193

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2003/066523 A1 (シャープ株式会社) 2003. 08. 14, 第9頁第7行-第16行 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 55-67519 A (モンテデイソン・エツセ・ピ・ア) 1980. 05. 21, 請求項1 & US 4241037 A	1-16
A	JP 2003-12317 A (大同特殊鋼株式会社, 外2名) 2003. 01. 15, 請求項4 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 06. 2005

国際調査報告の発送日

21.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西山 義之

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-202611 A (川崎製鉄株式会社) 1997. 08. 05, 請求項3 (ファミリーなし)	1-16